

PCT/JP03714829  
10.3.2004 6/6

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

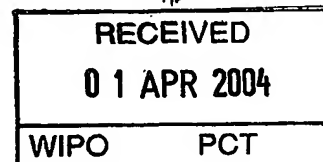
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月20日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-336221  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-336221]

出願人  
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社  
独立行政法人産業技術総合研究所  
井上 明久

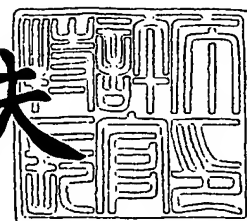


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016228

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6010  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C22C 19/03  
B01D 71/02  
B01D 53/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北本市下石戸下 4 7 6 三菱マテリアル株式会社  
非鉄材料技術研究所内

【氏名】 喜多 晃一

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総  
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 原 重樹

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総  
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 伊藤 直次

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内

【氏名】 井上 明久

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内

【氏名】 木村 久道

## 【特許出願人】

【持分】 030/100  
【識別番号】 000006264  
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

## 【特許出願人】

【持分】 040/100  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

## 【特許出願人】

【持分】 030/100  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内  
【氏名又は名称】 井上 明久

## 【代理人】

【識別番号】 100076679  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 富田 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094824  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173  
【納付金額】 12,600円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 6 / 1 0

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 すぐれた水素分離透過機能および高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子%で、

Zr : 44 ~ 75 %、

Nb : 0.2 ~ 20 %、

P : 0.1 ~ 15 % (ただし、Nb と P の含量は 25 % 以下)、

を含有し、残りが Ni (ただし、43 % 以下含有) と不可避不純物からなる組成を有する非晶質 Zr-Ni 系合金で構成したことを特徴とするすぐれた水素分離透過機能および高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、すぐれた水素分離透過機能を有し、さらにすぐれた高温非晶質安定性、すなわち高温保持状態で長期間に亘り非晶質を安定的に維持する性質を有し、したがって例えば水素高純度精製装置などの水素分離透過膜として用いた場合には、前記水素高純度精製装置の生産性の向上をもたらす高温加熱操業で、すぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、大気汚染や地球温暖化などの現象に対処するためクリーンエネルギーが注目され、特にクリーンエネルギーの 1 種である水素ガスを燃料として用いる水素燃料電池や水素ガスタービンなどのエネルギーシステムの開発が盛んに行なわれている。

また、これらエネルギーシステムに燃料ガスとして用いられている高純度水素ガスが、水を電気分解して得られた混合ガスや液化天然ガス (LNG) を水蒸気改質して得られた混合ガスなどの水素含有原料ガスから、例えば図 1 に概略説明図で示される通り、外周部を例えば Ni 製の棒体で補強され、かつ材質的に

水素だけが透過できる機能を有する水素分離透過膜で左右両側室に仕切られ、左側室には水素含有原料ガス導入管と排ガス取出管が、右側室には高純度水素ガス取出管が取り付けられた、例えばステンレス鋼製などの反応室を中央部に設けた構造の水素高純度精製装置を用い、前記反応室を200～300℃に加熱した条件で前記水素分離透過膜を通して高純度水素ガスを分離精製することにより生産されることも知られている。

さらに、上記の水素分離透過膜として、非晶質Zr-Ni系合金製のものが知られており、これが所定組成の合金溶湯を、例えば高速で回転する銅製ロール鑄型の表面に吹きつけ、5～500 $\mu$ mの膜厚で凝固させる液体急冷法などにより製造されることも知られている（例えば特許文献1参照）。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開2000-256002号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記の水素高純度精製装置などは、生産性向上の面から高温加熱操業化の傾向にあるが、上記の水素分離透過膜として非晶質Zr-Ni系合金製のものを用いた水素高純度精製装置においては、これを300℃を越えた高い加熱温度で操業すると、材質的に非晶質であり、これによって高い水素分離透過機能を発揮するようになる水素分離透過膜に局部的に結晶化現象が起り易くなり、結晶化部位では水素透過精製機能が著しく低下し、前記水素分離透過膜を通して水素以外の不純物ガスの混入が避けられなくことから、比較的短時間で使用寿命に至るものであり、さらに前記水素高純度精製装置などに対する高性能化および小型化の要求も強く、これに伴ない、これらの構造部材である水素分離透過膜には、より一段の水素分離透過機能の向上が強く望まれるのが現状である。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に上記の非晶質Zr-Ni系合金製水素分離透過膜に着目し、この水素分離透過機能および高温非晶質安

定性のより一段の向上を図るべく、研究を行った結果、

水素分離透過膜を、原子% (以下、%は原子%を示す) で、

Zr : 44 ~ 75 %、

Nb : 0.2 ~ 20 %、

P : 0.1 ~ 15 % (ただし、NbとPの含量は25%以下)、

を含有し、残りがNi (ただし、43%以下含有) と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成すると、この結果の水素分離透過膜は、合金成分として含有するNbによって水素分離透過機能が著しく向上することから、例えば上記の水素高純度精製装置などの高性能化および小型化に寄与するようになるほか、さらに同P成分によって高温非晶質安定性が著しく向上し、300℃を越えた高温状態でも結晶化現象が著しく抑制され、非晶質組織を長時間に亘って維持することから、前記水素高純度精製装置などの高温加熱操作を可能ならしめ、一段の生産性向上を図ることができるようになる、という研究結果を得たのである。

#### 【0006】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Zr : 44 ~ 75 %、

Nb : 0.2 ~ 20 %、

P : 0.1 ~ 15 % (ただし、NbとPの含量は25%以下)、

を含有し、残りがNi (ただし、43%以下含有) と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成してなる、すぐれた水素分離透過機能および高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜に特徴を有するものである。

#### 【0007】

つぎに、この発明の水素分離透過膜において、これを構成する非晶質Zr-Ni系合金の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

##### (a) Zr

Zr成分には、Ni成分と共存した状態で、急冷凝固により水素分離透過機能を発揮する非晶質組織を形成するほか、水素分離透過機能を向上させる作用があるが、その含有量が44%未満では、所望のすぐれた水素分離透過機能を確保す

ることができず、一方その含有量が75%を越えると、相対的にNiの含有割合が少なくなって膜強度が低下するようになることから、その含有量を44～75%、望ましくは50～70%と定めた。

また、Ni成分の含有割合が43%を越えると、膜強度は向上するようになるが、相対的にZrの含有割合が少なくなって水素分離透過機能に低下傾向が現れ、高い水素分離透過機能を保持し難くなることから、Niの上限値を43%と定めた。

#### 【0008】

##### (b) Nb

Nb成分には、ZrおよびNi成分と共に非晶質組織を形成し、上記の通り水素分離透過機能をより一段と向上させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では、前記作用に十分な向上効果が得られず、一方その含有量が20%を越えると、透過膜の強度に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.2～20%、望ましくは0.5～15%と定めた。

#### 【0009】

##### (b) P

P成分には、上記の通り高温非晶質安定性を向上させ、300℃を越えた高温でも非晶質組織を安定して保持する作用があるが、その含有量が0.1%未満では、非晶質安定性の十分な向上効果が得られず、一方その含有量が15%を越えると、膜の水素透過性能に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.1～15%、望ましくは0.2～10%と定めた。

なお、NbおよびP成分の含量が25%を越えると、相対的にZrおよびNiの含有量が少なくなりすぎて、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、NbおよびP成分の含量を25%以下と定めた。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、この発明の水素分離透過膜を実施例により具体的に説明する。

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNiショット材、Ni-60%Nb母合金、およびNi-25%P母合金を用い、これら原



料を所定の割合に配合し、高純度 Ar 雰囲気中で Ar アーク溶解して、300 g の鑄塊とし、この鑄塊を溶解炉で Ar 雰囲気中で再溶解し、溶湯を 18 m/sec のロール速度で回転する水冷銅ロールの表面に 0.03 MPa の噴射圧で吹き付けて、それぞれ表 1, 2 に示される成分組成を有し、かついずれも幅: 20 mm×厚さ: 40 μm の Zr-Ni 系合金箔材を成形し、これらの箔材から横: 20 mm×縦: 80 mm の寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜 1~15、および合金成分として Nb および P を含有せず、上記の従来水素分離透過膜に相当する組成を有する従来水素分離透過膜 1~6 をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織を X 線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

#### 【0011】

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ: 10 nm の Pd 薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸: 25 mm×縦外寸: 85 mm×枠幅: 5 mm×枠厚: 0.2 mm の寸法をもった 2 枚の Ni 製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合して固定した状態で、図 1 に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、前記反応室内をそれぞれ 300 °C および 350 °C に加熱し、反応室の左側室にメタノールを水蒸気改質してなる水素含有原料ガス、すなわち H<sub>2</sub>: 70 容量%、CO<sub>2</sub>: 22 容量% を含有し、残りが高温水蒸気とその他からなる水素含有原料ガスを、前記左側室の内圧を 0.4 MPa に保持した条件で導入口から装入し、一方右側室の内圧を 0.1 MPa に保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、処理開始から 1 時間経過後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、これらの測定結果から水素分離透過機能を評価し、さらに前記分離精製高純度水素ガス中の不純物成分である CO<sub>2</sub> ガスの含有量を処理開始後 100 時間毎にガスクロマトグラフィ装置を用いて測定し、前記分離精製高純度水素ガス中の CO<sub>2</sub> ガスの含有量が 100 ppm に達するまでの処理時間を測定し、この処理時間をもって寿命時間とした。この測定結果を表 1, 2 に示した。

#### 【0012】

【表 1】

種 別		成分組成(原子%)				反応室温度 :300℃		反応室温度 :350℃	
		Zr	Nb	P	Ni+ 不純物	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)
本発明水素分離透過膜	1	44. 13	6. 59	6. 37	残 (42. 91)	30. 1	2900	40. 1	1300
	2	50. 37	5. 04	2. 14	残 (42. 45)	30. 9	2900	40. 3	1300
	3	60. 22	3. 69	2. 12	残 (33. 97)	32. 6	3000	42. 4	1400
	4	65. 91	3. 64	2. 17	残 (28. 28)	34. 3	3100	44. 4	1400
	5	74. 65	3. 67	2. 20	残 (19. 48)	35. 0	2900	45. 5	1300
	6	62. 53	0. 21	1. 55	残 (35. 71)	31. 2	3000	40. 5	1400
	7	62. 34	1. 08	1. 57	残 (35. 01)	31. 9	3000	41. 4	1400
	8	58. 72	9. 86	1. 54	残 (29. 88)	33. 8	2900	43. 7	1300
	9	55. 26	14. 31	1. 52	残 (28. 91)	34. 6	2800	44. 6	1300
	10	50. 37	19. 83	1. 59	残 (28. 21)	35. 1	2700	45. 2	1200
	11	61. 29	7. 31	0. 13	残 (31. 27)	34. 9	2900	44. 9	1200
	12	60. 50	7. 28	0. 26	残 (31. 96)	34. 5	3000	44. 5	1400
	13	56. 01	7. 28	4. 79	残 (31. 92)	33. 7	3100	43. 8	1400
	14	52. 37	7. 34	9. 55	残 (30. 74)	32. 1	3100	42. 0	1400
	15	47. 25	7. 30	14. 89	残 (30. 56)	30. 4	3000	40. 0	1300

【0013】

【表 2】

種 別		成分組成(原子%)				反応室温度 :300℃		反応室温度 :350℃	
		Zr	Nb	P	Ni+ 不純物	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)	高純度 水素ガス の流量 (ml/分)	寿命 時間 (時間)
従来水素分離透過膜	1	58.67	—	—	残 (41.33)	24.1	1800	32.3	500
	2	65.12	—	—	残 (34.88)	26.3	2000	34.6	600
	3	70.38	—	—	残 (29.62)	27.0	1900	35.8	600
	4	60.84	—	Cu: 0.58	残 (38.58)	25.1	2000	33.6	600
	5	59.28	—	Cu: 5.17	残 (35.55)	22.5	1900	31.0	500
	6	58.63	—	Cu: 14.21	残 (27.16)	21.6	1800	29.6	500

【0014】

## 【発明の効果】

表 1, 2 に示される通り、本発明水素分離透過膜 1～15 は、いずれも通常の加熱操業温度である 300℃ および高温加熱操業温度である 350℃ の加熱操業温度で、合金成分として含有する Nb の作用で水素分離透過作用が向上し、Nb および P 成分を含有しない従来水素分離透過膜 1～6 に比して分離精製高純度水素ガスの生成流量が相対的に増加したものになっており、さらに同じく P 成分の作用ですぐれた高温非晶質安定性をもつようになることから、特に高温加熱操業で従来水素分離透過膜 1～6 に比して著しく長い使用寿命を示すことが明かである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、300℃ を越えた高温でも結晶化が著しく抑制され、非晶質組織を維持するすぐれた高温非晶質安定性を保持した状態で、すぐれた水素分離透過機能を発揮することから、例えば水素高純度精製装置などの高性能化および小型化を可能とするほか、高温加熱操業を可能ならしめ、一段の生産性向上に寄与するものである。

## 【図面の簡単な説明】

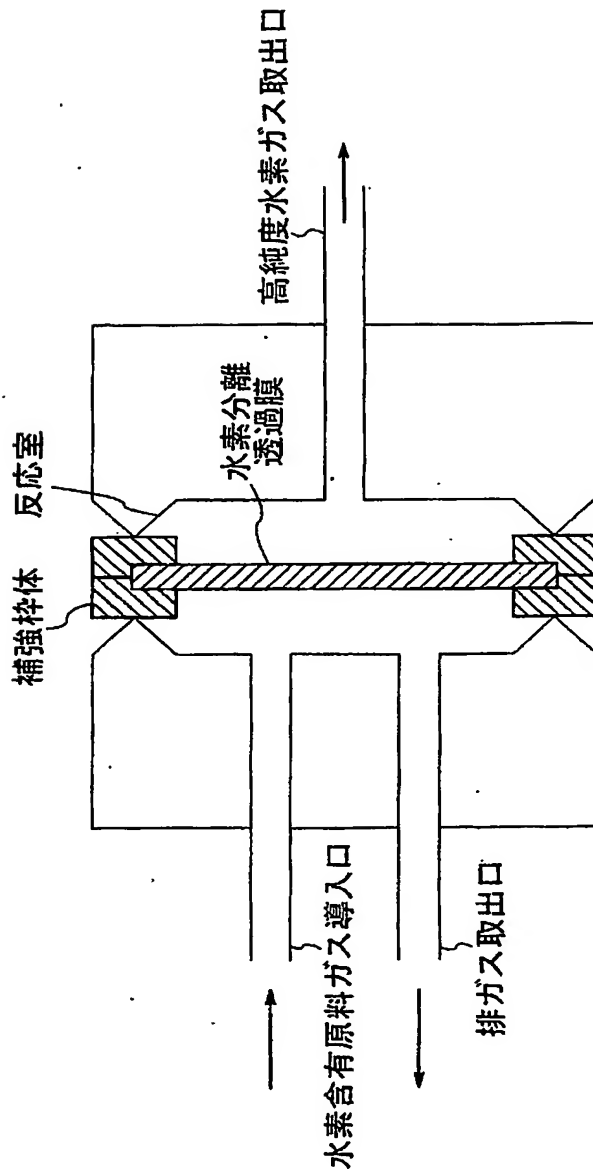
【図 1】

水素高純度精製装置を例示する概略説明図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 すぐれた水素分離透過機能および高温非晶質安定性を有する水素分離透過膜を提供する。

【解決手段】 水素分離透過膜を、原子%で、Zr: 44~75%、Nb: 0.2~20%、P: 0.1~15% (ただし、NbとPの含量は25%以下)、を含有し、残りがNi (ただし、43%以下含有) と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 2 1
受付番号	5 0 2 0 1 7 5 0 9 6 5
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 2 6 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 4 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	三菱マテリアル株式会社



特願 2002-336221

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 2 0 3 9 2 0 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 2 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 - 1 東北大学金属材料研究所内

氏 名 井上 明久

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**